

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-150181

(43)Date of publication of application : 13.06.1995

(51)Int.Cl.

C10M161/00
// (C10M161/00
C10M129:95
C10M143:04
C10M129:84
C10M145:14)
C10N 30:02
C10N 30:04
C10N 40:04
C10N 40:25

(21)Application number : 05-300350

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 30.11.1993

(72)Inventor : KINOSHITA TATSUO
ARAI YUMI
MIZUI KIMIYA

(54) ADDITIVE COMPOSITION FOR LUBRICATING OIL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an additive composition which is excellent in solubility in a lubricating oil and gives a lubricating oil composition having a high viscosity index and an excellent shear stability by using a specified carbonate, a plurality of specified copolymers, and a polyalkyl (meth)acrylate as the constituents.

CONSTITUTION: This composition contains a carbonate represented by the formula $R1-O-C(=O)-O-R2$ (wherein R1 and R2 are each alkyl, cycloalkyl, cycloalkyl-alkyl, aryl, aralkyl, or an alkyl or aralkyl ether containing an ether oxygen atom), an oil-soluble ethylene/ α -olefin random copolymer (e.g. ethylene/propylene random copolymer) having an intrinsic viscosity of 0.25-2.0dl/g, a graft copolymer of this copolymer with an alkyl (preferably a 1-22C alkyl) (meth)acrylate, and a polyalkyl (meth)acrylate preferably made from a 1-22C alkyl monomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3287085

[Date of registration] 15.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The following general formula [1]

$R1-O-C(=O)-O-R2$ — [1]

They are the carbonate expressed with (here, both R1 and R2 show the alkyl or the aralkyl ether group containing a straight chain or a branching-like alkyl group, a cycloalkyl radical, a cycloalkyl-alkyl group, an aryl group, an aralkyl radical, or ether mold oxygen), and the lubricating-oil-additive constituent characterized by intrinsic viscosity containing the graft copolymer of 0.25 thru/or the oil solubility ethylene and the alpha olefin random copolymer of 2.0 dl/g, poly alkyl (meta) acrylate, and said ethylene and alpha olefin random copolymer and alkyl (meta) acrylate.

[Claim 2] The lubricating-oil-additive constituent according to claim 1 characterized by R1 or R2 being a carbon number 4 thru/or the alkyl group of 60 in a general formula [1].

[Claim 3] The lubricating-oil-additive constituent according to claim 1 or 2 with which the ethylene content of oil solubility ethylene and an alpha olefin random copolymer is characterized by 30 thru/or 70-mol % and molecular weight distribution (weight average molecular weight/number average molecular weight) being [3 or less and the iodine number] five or less.

[Claim 4] The lubricating-oil-additive constituent according to claim 1 to 3 characterized by oil solubility ethylene and an alpha olefin random copolymer being ethylene propylene random copolymers.

[Claim 5] The lubricating-oil-additive constituent according to claim 1 to 4 characterized by the carbon numbers of the alkyl group of alkyl (meta) acrylate being 1 thru/or 22.

[Claim 6] The following general formula [1]

$R1-O-C(=O)-O-R2$ — [1]

It is the manufacture approach of the carbonate expressed with (here, both R1 and R2 show the alkyl or the aralkyl ether group containing a straight chain or a branching-like alkyl group, a cycloalkyl radical, a cycloalkyl-alkyl group, an aryl group, an aralkyl radical, or ether mold oxygen), and the lubricating-oil-additive constituent with which intrinsic viscosity is characterized by carrying out the radical polymerization of the alkyl (meta) acrylate under existence of the oil solubility ethylene and the alpha olefin random copolymer of 0.25 thru/or 2.0 dl/g.

[Claim 7] The manufacture approach of a lubricating-oil-additive constituent according to claim 6 that the charge of carbonate is characterized by the charge of oil solubility ethylene and an alpha olefin random copolymer being [the charges of 5 thru/or 85 % of the weight, and alkyl (meta) acrylate] 5 thru/or 85 % of the weight 10 thru/or 90% of the weight to the brewing total quantity of carbonate, oil solubility ethylene and an alpha olefin random copolymer, and alkyl (meta) acrylate.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a lubricating-oil-additive constituent and its manufacture approach. In more detail, when it blends with lubricating oils, such as engine oil and gear oil, the viscosity index of the compounded oil is made high (temperature dependence of viscosity is made small), the lubricating oil constituent excellent in shear stability is given, and it is related with the lubricating-oil-additive constituent which was further excellent in the solubility over a lubricating oil, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the ethylene copolymer, the alkyl (meta) acrylate polymer, etc. are used as a viscosity index improver of a car motor oil. However, an ethylene copolymer has an inadequate low-temperature viscosity property (when elevated-temperature viscosity of a product lubricating oil is made equivalent, a low-temperature viscosity property is so good that low-temperature viscosity is low), although shear stability and thickening nature are good. Moreover, an alkyl (meta) acrylate polymer has shear stability and inadequate thickening nature, although the low-temperature viscosity property is excellent.

[0003] In order to solve these troubles, the lubricating oil additive which consists of mixture of an ethylene copolymer and an acrylate (meta) polymer is developed. For example, lubricating oil additive using the reactant (reaction mixture) which carried out the graft polymerization of the methacrylate monomer to the olefin polymer in common solvents, such as aliphatic hydrocarbon, as a compatibilizer of an olefin polymer and polymethacrylate is indicated by JP,61-181528,A.

[0004] Moreover, Pori (meta) acrylate is made into a continuous phase, the solvent which is a good solvent is used as a dispersed phase, the concentration polymer emulsion using the graft and/or block copolymer of an olefine copolymer and acrylate (meta) as a compatibilizer of a continuous phase and a dispersed phase is indicated by an olefine copolymer and the olefine copolymer not at a good solvent but at Pori (meta) acrylate, and it is indicated by JP,55-112298,A that it can be used as an oil additive.

[0005] However, using carbonate for any official report as a solvent or a solvent is not indicated. Moreover, the lubricating oil additive of preservation stability and/or the solubility over a lubricating oil manufactured by which approach is also inadequate, and the severe demand to various needs in recent years cannot be filled.

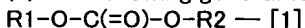
[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order that the purpose of this invention may solve the above-mentioned trouble, the solubility over a lubricating oil and the preservation stability of itself are the further excellent lubricating-oil-additive constituents, and when it blends with a lubricating oil, it makes high the viscosity index of this lubricating oil constituent, and is to offer the lubricating-oil-additive constituent which can obtain the lubricating oil constituent which was further excellent in shear stability, and its manufacture approach.

[0007]

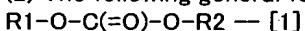
[Means for Solving the Problem] This invention is a following lubricating-oil-additive constituent and its following manufacture approach.

(1) The following general formula [1]



They are the carbonate expressed with (here, both R1 and R2 show the alkyl or the aralkyl ether group containing a straight chain or a branching-like alkyl group, a cycloalkyl radical, a cycloalkyl-alkyl group, an aryl group, an aralkyl radical, or ether mold oxygen), and the lubricating-oil-additive constituent characterized by intrinsic viscosity containing the graft copolymer of 0.25 thru/or the oil solubility ethylene and the alpha olefin random copolymer of 2.0 dl/g, poly alkyl (meta) acrylate, and said ethylene and alpha olefin random copolymer and alkyl (meta) acrylate.

(2) The following general formula [1]



It is the manufacture approach of the carbonate expressed with (here, both R1 and R2 show the alkyl or the aralkyl ether group containing a straight chain or a branching-like alkyl group, a cycloalkyl radical, a cycloalkyl-alkyl group, an aryl group, an aralkyl radical, or ether mold oxygen), and the lubricating-oil-additive constituent with which intrinsic viscosity is characterized by carrying out the radical polymerization of the alkyl (meta) acrylate under existence of the oil solubility ethylene and the alpha olefin random copolymer of 0.25 thru/or 2.0 dl/g.

[0008] The carbonate used by this invention is expressed with said general formula [1]. This carbonate is used as a reaction solvent in this invention, and after a reaction is used as a diluent of a lubricating-oil-additive constituent as

it is, without dissociating. R1 and R2 in a formula A straight chain or a branching-like alkyl group, a cycloalkyl radical, It is the alkyl or the aralkyl ether group hydrocarbon group containing a cycloalkyl-alkyl group, an aryl group, an aralkyl radical, or ether mold oxygen. Straight chain [of 10 thru/or 20] or branching-like alkyl group, cycloalkyl radical, cycloalkyl-alkyl group, aryl group, and aralkyl radical; or a carbon number is 10 thru/or 60 preferably. a carbon number 4 thru/or 60 — [for example,] 1 thru/or the alkyl contained 20 times, or an aralkyl ether group is raised in ether mold oxygen. R1 and R2 may be the same radicals, and they may be a different radical. In these, the dialkyl carbonate each of R1 and whose R2 is alkyl groups is desirable.

[0009] As a concrete thing of such R1 and R2 An ethyl group, a propyl group, n-butyl, i-butyl, s-butyl, t-butyl, n-pentyl radical, i-pentyl radical, a neopentyl radical, n-hexyl group, i-hexyl group, 1, 3-dimethyl butyl, 2, 3-dimethyl butyl, n-heptyl radical, i-heptyl radical, 3-methyl hexyl group, n-octyl radical, i-octyl radical, a 2-ethylhexyl radical, n-nonyl radical, i-nonyl radical, n-DESHIRURU radical, i-decyl group, n-undecyl radical, i-undecyl radical, n-dodecyl, i-dodecyl, n-tridecyl radical, i-tridecyl radical, n-tetradecyl radical, i-tetradecyl radical, an n-pentadecyl group, i-pentadecyl group, n-hexadecyl radical, i-hexadecyl radical, an n-heptadecyl radical, an i-heptadecyl radical, n-octadecyl radical, i-octadecyl radical, an n-nona decyl group, an i-nona decyl group, Alkyl groups, such as n-ray KOSHIRU radical or i-ray KOSHIRU radical; 1-cyclohexyl radical, Cycloalkyl radical; o-tolyl groups, such as a methylcyclohexyl radical, a dimethyl cyclohexyl radical, a deca hydronalium naphthyl group, or a tricyclo deca nil radical, Aryl groups, such as m-tolyl group, p-tolyl group, 2, 4-xylyl group, a mesityl radical, or 1-naphthyl group; Benzyl, A methylbenzyl radical, beta-phenylethyl radical, 1-phenylethyl radical, Aralkyl radicals, such as a 1-methyl-1-phenylethyl radical, p-methylbenzyl radical, a styryl radical, or a cinnamyl radical; A deca propylene-glycol-monomethyl-ether radical, Alkyls, such as an ethylene glycol mono-DESHIRU phenyl ether radical or an ethylene glycol MONODESHIRU cyclohexyl ether group, or an aralkyl ether group is raised.

[0010] These carbonate can be manufactured by the approach of a publication to USP No.2,758,975, EP 0,393,749 A2, JP,2-296898,A, etc.

[0011] The intrinsic viscosity which measured in the decalin the oil solubility ethylene and the alpha olefin random copolymer (henceforth ethylene and an alpha olefin random copolymer) used by this invention in 135 degrees C is 0.25 thru/or the liquefied thing which has 2.0 dl/g in the range of 0.30 thru/or 1.8 dl/g preferably. When intrinsic viscosity is in this range and it blends with lubricating oils, such as a lubricating oil especially engine oil, and gear oil, a viscosity index is raised and the lubricating oil constituent excellent in shear stability is obtained.

[0012] Moreover, the ethylene and the alpha olefin random copolymer used by this invention have that desirable whose molecular weight distribution (weight average molecular weight/number average molecular weight) are two or less preferably three or less. When molecular weight distribution are in this range, the shear stability which has the good solubility over a lubricating oil, and was excellent to the lubricating oil constituent can be given.

[0013] The ethylene and the alpha olefin random copolymer furthermore used by this invention have that desirable whose degree of crystallinity is 1% or less. When degree of crystallinity is in this range, the shear stability which has the good solubility over a lubricating oil, and was excellent to the lubricating oil constituent can be given.

[0014] As an alpha olefin which constitutes ethylene and an alpha olefin random copolymer, the carbon number 3 of a propylene, butene-1, a pentene -1, a hexene -1, a heptene -1, octene -1, decene -1, undecene -1, dodecen -1, tridecenoic -1, tetra-decene -1, pentadecene-1, hexa decene -1, heptadecene -1, octadecene -1, nonadecen -1, and ray KOSEN-1 grade thru/or the alpha olefin of 20, etc. can be illustrated. the inside of ethylene and an alpha olefin random copolymer — these alpha olefins — one sort — or two or more sorts may be contained. A propylene is desirable at the point of giving a good low-temperature viscosity property, thermal stability, and a high viscosity index to a lubricating oil constituent among these alpha olefins.

[0015] 30 thru/or 70-mol % and the thing which is in 40 thru/or the 65-mol range of % preferably have [the ethylene and the alpha olefin random copolymer used by this invention] a desirable ethylene content. When an ethylene content is in this range, it has the good solubility to the outstanding low-temperature viscosity property and the outstanding lubricating oil.

[0016] Moreover, the ethylene and the alpha olefin random copolymer used by this invention include ethylene, an alpha olefin, and a nonconjugated diene ternary polymerization object. As nonconjugated diene, the diene used as one component of EPDM, 1 [for example,], 4-hexadiene, ethylidene norbornene, a dicyclopentadiene, etc. can be illustrated. The content of such dienes makes the iodine number an index, and it is [five or less / three or less] preferably desirable that it is one or less especially preferably. When the iodine number is in this range, the good lubricating oil constituent of shear stability and oxidation stability can be obtained.

[0017] Such ethylene and an alpha olefin random copolymer can be manufactured by the approach of a publication to JP,62-121710,A, using the catalyst which changes from the approach or the zirconium compound, and alumoxane of a publication to JP,2-1163,B, using the catalyst which consists of a fusibility vanadium compound or a fusibility titanium compound, and an organoaluminium compound.

[0018] The poly alkyl (meta) acrylate used by this invention is the polymer or copolymer of alkyl (meta) acrylate. the alkyl (meta) acrylate of a monomer — the carbon number of an alkyl group — 1 thru/or 22 — it is 1 thru/or 20 preferably. In addition, in this invention, "AKURI (meta)" means "AKURI and/or a meta-chestnut."

[0019] Poly alkyl (meta) acrylate can be manufactured by carrying out the polymerization of the above alkyl (meta) acrylate by the polymerization method a radical polymerization method etc. is well-known. a radical polymerization reaction — the bottom of existence of a radical initiator — reaction temperature 70 thru/or 95 degrees C — desirable — 80 thru/or 90 degrees C — it is — 1 — or it is preferably desirable 3 thru/or to carry out for 30 hours for 50 hours.

[0020] As a radical initiator used for a radical polymerization, alkyl peroxy ester, alkyl peroxide, alkyl hydroxy peroxide, and dialkyl peroxide can be raised. In these, t-butyl per octoate, t-butyl peroxyisopropyl carbonate, etc. are desirable.

[0021] The graft copolymer of the ethylene and the alpha olefin random copolymer, and alkyl (meta) acrylate which are used by this invention is a graft copolymer in which alkyl (meta) acrylate carried out graft polymerization to said ethylene and alpha olefin random copolymer. the alkyl (meta) acrylate which carries out graft polymerization — carrying out — the same alkyl (meta) acrylate as the monomer of said poly alkyl (meta) acrylate is raised.

[0022] A graft copolymer can be manufactured by carrying out the radical polymerization of the alkyl (meta) acrylate to ethylene and an alpha olefin random copolymer. As for a radical polymerization reaction, it is desirable to carry out like manufacture of poly alkyl (meta) acrylate.

[0023] The blending ratio of coal of each component in the lubricating-oil-additive constituent of this invention Carbonate does not have 10 and preferably 90% of the weight 20 thru/or 80 % of the weight, Oil solubility ethylene and an alpha olefin random copolymer 1 thru/or 50 % of the weight, Poly alkyl (meta) acrylate 2 thru/or 40% of the weight preferably 1 thru/or 50 % of the weight, It is preferably desirable 5 thru/or for the graft copolymer of ethylene and an alpha olefin random copolymer, and alkyl (meta) acrylate to take preferably for 10 thru/or 70 % of the weight 80% of the weight 2 thru/or 40% of the weight.

[0024] In the lubricating-oil-additive constituent of this invention, other components other than the above indispensable components, such as alkyl (meta) acrylate or straight mineral oil, may be contained. As for the content of other components, it is desirable to blend so that it may become 50 or less % of the weight as a rate of occupying in a lubricating-oil-additive constituent.

[0025] The reactant to which the radical polymerization of said alkyl (meta) acrylate was carried out can be used for the lubricating oil additive constituent of this invention as it is under existence of the above carbonate, and ethylene and an alpha olefin random copolymer.

[0026] a radical polymerization reaction — the brewing total quantity of carbonate, oil solubility ethylene and an alpha olefin random copolymer, and alkyl (meta) acrylate — receiving — the charge of carbonate — 10 thru/or 90 % of the weight — desirable — the charge of 20 thru/or 80 % of the weight, and an oil solubility ethylene and an alpha olefin random copolymer — 5 — or it is preferably desirable 5 thru/or for the charge of alkyl (meta) acrylate to carry out at 10 thru/or 80 % of the weight preferably 85% of the weight 10 thru/or 80% of the weight 85% of the weight.

[0027] moreover, a radical polymerization reaction — the bottom of existence of a radical initiator — reaction temperature 70 thru/or 95 degrees C — desirable — 80 thru/or 90 degrees C — it is — 1 — or it is preferably desirable 3 thru/or to carry out for 30 hours for 50 hours. When a polymerization reaction is performed at the above-mentioned temperature and a lubricating-oil-additive constituent is blended with a lubricating oil, low-temperature viscosity and the engine performance in which shear stability is desirable can be obtained. As a radical initiator used for a radical polymerization, the same thing as the aforementioned radical initiator can be used.

[0028] Although the reaction alkyl (meta) acrylate carries out [a reaction] graft polymerization to ethylene and an alpha olefin random copolymer mainly becomes at the above-mentioned reaction, the subordinate reaction of the radical polymerization and others of alkyl (meta) acrylate also occurs, and the reactant which the graft copolymer of carbonate, unreacted unreacted ethylene and alpha olefin random copolymer, ethylene and an alpha olefin random copolymer, and alkyl (meta) acrylate and the poly alkyl (meta) acrylate as a solvent contain is obtained.

[0029] On the occasion of the above-mentioned reaction, other monomers which have polar groups other than alkyl (meta) acrylate, such as N-vinyl pyrrolidone, can be added, and a radical polymerization can be performed. Moreover, after performing the radical polymerization of the above-mentioned alkyl (meta) acrylate, other monomers which have polar groups, such as ethylene, an alpha olefin random copolymer, and N-vinyl pyrrolidone, further may be added, and a radical polymerization may be performed further. Thus, when other monomers which have polar groups, such as N-vinyl pyrrolidone, are made to react and the obtained lubricating oil additive constituent is added to engine oil, the dispersibility of sludges, such as carbon made into an engine, can be raised.

[0030] A reactant (reaction mixture) can be used for after reaction termination as a lubricating-oil-additive constituent as it is. In this case, the carbonate of a general formula [1] used as a reaction solvent is used as the solvent or diluent of each component as it is. Moreover, other components other than said reactant, such as straight mineral oil, can be blended with a lubricating-oil-additive constituent. As for the content of other components, it is desirable to blend so that it may become 50 or less % of the weight as a rate of occupying in a lubricating-oil-additive constituent.

[0031] The lubricating-oil-additive constituent of this invention is excellent in the solubility and preservation stability over a lubricating oil. By blending such a lubricating-oil-additive constituent with the base oil which consists of straight mineral oil and/or synthetic oil, a viscosity index is high and the lubricating oil constituent which was moreover excellent in shear stability is obtained. It is desirable 1 thru/or to make preferably the loadings of the lubricating-oil-additive constituent to base oil into 2 thru/or 20 % of the weight 30% of the weight.

[0032] It will not be restricted especially if it is base oil of the lubricating oil usually used as the above-mentioned base oil. As such base oil, for example Neutral oil, bright stock, Straight mineral oil, such as hydrogen contact refined oil and contact dewaxing refined oil; Liquefied polybutene, Hydrocarbon system synthetic oil, such as alpha olefin oligomer, such as liquefied decene oligomer, and liquefied ethylene alpha-olefin co-oligomer; An adipic-acid G soak chill, Dibasic acid ester, such as a sebacic acid G soak chill and sebacic acid dilauryl; the polyol-ester system synthetic oil which esterified polyols, such as trimethylol propane, pentaerythritol, and dipentaerythritol, with the

fatty acid can be raised. These are one-sort independent or can be used combining two or more sorts.

[0033] Thus, engine oil for farming machines, such as engine oil for cars, such as the passenger car and truck in which the obtained lubricating oil constituent carries the gasoline engine and the diesel power plant, a heavy duty vehicle, a tractor, and a two-flower vehicle, gear oil or an automatic-transmission oil; cultivator, and a combined harvester and thresher; it can use as industrial use lubricating oils, such as the another boat ship engine oil, a shock-absorber oil, industrial use hydraulic oil, industrial use gear oil, vacuum pump oil, and a bearing oil, etc. When it adds to fuel-efficient mold car motor oil with which the demand grew in recent years, the outstanding engine performance is demonstrated especially in these.

[0034]

[Effect of the Invention] Since the lubricating oil additive constituent of this invention contains the graft copolymer of specific carbonate, specific specific ethylene and alpha olefin random copolymer, poly alkyl (meta) acrylate, and ethylene and an alpha olefin random copolymer and alkyl (meta) acrylate, when the solubility over a lubricating oil and the preservation stability of itself are further excellent and blend with a lubricating oil, it can make the viscosity index of a lubricating oil constituent high, and can obtain the lubricating oil constituent which was further excellent in shear stability.

[0035] Moreover, since it was made to carry out the radical polymerization of the alkyl (meta) acrylate, when according to the manufacture approach of the lubricating oil additive constituent of this invention the solubility over a lubricating oil and the preservation stability of itself are further excellent and blend with a lubricating oil under existence of specific carbonate, and specific specific ethylene and alpha olefin random copolymer, the viscosity index of a lubricating oil constituent can be made high, and the lubricating oil additive constituent which can obtain the lubricating oil constituent which was further excellent in shear stability can be manufactured easily.

[0036]

[Example] Hereafter, the example and the example of a comparison of this invention explain this invention concretely. However, this invention is not limited to these examples. In addition, the analysis and evaluation in an example and the example of a comparison were performed according to the following approach.

[0037] [Presentation of ethylene and an alpha olefin random copolymer] By ¹³C-NMR, the property spectrum originating in ethylene and other alpha olefins was detected, and it asked for the constituent ratio of a copolymer from the surface ratio of each spectrum.

[Intrinsic viscosity [η]] In 135 degrees C, the decalin was used as the solvent and it measured by the approach of a publication in Mitsuo Fujii work and a polymer-chemistry introduction.

[0038] [Molecular weight distribution (weight average molecular weight/number average molecular weight)]

According to "gel permeation chromatography" of the Takeuchi work and the Maruzen issue, it measured the following condition.

** **: — made in Shimadzu LC-6A column: — the TOSOH CORP. make — polystyrene gel G6000HX, G4000HX, G3000HX, and G2000HX ** whenever: — 40 ** and ** **: — 0.7 ml/min and ** intermediation: — a tetrahydrofuran and mono dispersion polystyrene [0039] by correlation sample:TOSOH CORP. The [iodine number] JIS K It measured based on 0070.

[Kinematic viscosity] JIS K It measured based on 2283.

[Low-temperature viscosity] It is ASTM about the apparent viscosity in -20 degrees C when dissolving a sample in 100-N mineral oil (FUJI KOSAN, LTD. article), and setting 100-degree-C kinematic viscosity to 11cSt(s). It measured based on D2983.

[0040] [Shear stability] It is ASTM about this solution to the kinematic viscosity in 40 degrees C when dissolving a sample in 100-N mineral oil (FUJI KOSAN, LTD. article), and setting 100-degree-C kinematic viscosity to 11cSt(s). Based on D2603, the rate of change of 40-degree-C viscosity after performing an ultrasonic shear test by amplitude:28 micron for 2 hours was made into the index.

[0041] [Dispersibility trial] 1.5g of mixture, and 10g of samples and 88.5g of kerosene of SRF and carbon black of 1 weight section, and the liquid paraffin of 2 weight sections were mixed, it put into 100ml stoppered glass cylinder, SRF and a carbon black sedimentation situation were compared, and five dispersibility was judged by law as follows.

1 Inside of :2 Hours — Sedimentation Initiation 2 : Less Than One Day — Sedimentation Initiation 3 : Less Than Two Days — Sedimentation Initiation 4 : Less Than Four Days — Sedimentation Initiation 5 : [with No One-Week or More Sedimentation — 0042] [Preservation stability test] After taking sample 20g in the phi25mmx50mm glass test tube and carrying out gentle placement for six weeks (42 days) in 100-degree C air oven, the condition (homogeneity or separation) was observed.

[0043] [Dissolution sex test] After having mixed 40g (a SG class DI package / 150 neutral mineral oil (weight ratio) = 12.5/87.5) of criteria oils with 10g of samples, taking 30ml of them in the phi25mmx50mm glass test tube and carrying out gentle placement for two weeks (14 days) at a room temperature, the condition (homogeneity or separation) was observed.

[0044] To the glass with agitator 1 liter reactor equipped with example 1 nitrogen entrainment tubing, a water cooled condenser, a thermometer, and a dropping funnel As a solvent, dialkyl carbonate (trade-name [the product made from LIALCARB-SR-1000/R:MITECS,] carbon number of alkyl group: 14-15) 76.5g, an ethylene propylene random copolymer (ethylene content: — 60-mol % —) propylene content: — 40-mol %, [η]:0.42 dl/g, and molecular-weight-distribution: — having put in 1.95, iodine number:0.6, and less than [degree-of-crystallinity:1%] 8.5g, and stirring under nitrogen-gas-atmosphere mind, the temperature up was carried out to 100 degrees C, and the solution was prepared.

[0045] It cooled to the after room temperature, and t-butyl pel octoate (par butyl O; Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, trade name) 0.15g was added as a radical initiator, and the temperature up was carried out to mixed alkyl methacrylate monomer (carbon number of alkyl group; C10/C16-20=69/31 : weight ratio) 9.5g to 85 degrees C. The mixed solution of the 38.0g mixed alkyl methacrylate monomer and 0.66g t-butyl pel octoate which were prepared beforehand was dropped at the dropping funnel over 3.5 hours, keeping reaction solution temperature at 85 degrees C. After stirring after the completion of dropping for further 2 hours, t-butyl pel octoate 0.12g was added further, and stirring was continued for 2 hours.

[0046] After adding 13.3g of the account ethylene propylene random copolymer of Gokami and stirring for 3.5 hours, N-vinyl-pyrrolidone 2.9g was added and the temperature up was carried out to 130 degrees C. After adding t-butyl pel octoate 0.45g and stirring for 5 hours, keeping a reaction solution at 130 degrees C, it cooled to the room temperature and the solution of a lubricating-oil-additive constituent was obtained. The description of this lubricating-oil-additive constituent and the evaluation result of the engine performance were shown in Table 1.

[0047] in example 2 example 1, it carried out like the example 1 as an ethylene propylene random copolymer except having used [eta]:1.0 dl/g, molecular-weight-distribution:1.6, iodine number:0.8, and the following [degree-of-crystallinity:1%] ethylene content:60-mol % and propylene content:40-mol%. The evaluation result was shown in Table 1.

[0048] in example 3 example 1, it carried out like the example 1 as an ethylene propylene random copolymer except having used [eta]:1.2 dl/g, molecular-weight-distribution:1.7, iodine number:0.8, and the following [degree-of-crystallinity:1%] ethylene content:60-mol % and propylene content:40-mol%. The evaluation result was shown in Table 1.

[0049] in example 4 example 1, it carried out like the example 1 as an ethylene propylene random copolymer except having used [eta]:1.7 dl/g, molecular-weight-distribution:1.7, iodine number:0.8, and the following [degree-of-crystallinity:1%] ethylene content:60-mol % and propylene content:40-mol%. The evaluation result was shown in Table 1.

[0050] In example 5 example 3, except that the carbon number of an alkyl group used the thing of 12-15 (the product made from MITECS; LIALCARB-SR -1000, trade name) as dialkyl carbonate, it carried out like the example 3. The evaluation result was shown in Table 1.

[0051] In example of comparison 1 example 1, it carried out like the example 1 except having used purification mineral oil (100Ns; the FUJI KOSAN, LTD. make, trade name) instead of dialkyl carbonate. The result was shown in Table 1.

[0052] In example of comparison 2 example 1, it carried out like the example 1 except having used dicarbonate ([1, 5-screw (n-heptyloxy carboxy)-3-methyl pentane]) instead of dialkyl carbonate. The result was shown in Table 1.

[0053] 100g (PUREKI SOL 954; Japanese acrylic company make, trade name) of polymethacrylate system viscosity index improvers of example of comparison 3 marketing and 100g (ORUFUYUSU M-1210; the Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. make, trade name) of commercial OCP system viscosity index improvers were mixed, and the sample was prepared. The result was shown in Table 1.

[0054]

[Table 1]

表1 評価結果

	性 状		性 能			
	外 観	保存 安定性	溶解性	剪断安定性 (%)	低温粘度 (c P)	分散性
実施例 1	淡黄色半透明	均一	均一	21	3000	5
2	淡黄色半透明	均一	均一	17	3800	5
3	淡黄色半透明	均一	均一	11	5500	5
4	淡黄色半透明	均一	均一	25	5100	5
5	淡黄色半透明	均一	均一	11	5600	5
比較例 1	黄褐色不透明	均一	分離	20	3500	5
2	2相分離	—	—	—	—	—
3	2相分離	—	—	—	—	—

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-150181

(43) 公開日 平成7年(1995)6月13日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 1 0 M 161/00

9159-4H

// (C 1 0 M 161/00

129: 95

143: 04

129: 84

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全7頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-300350

(22) 出願日 平成5年(1993)11月30日

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 木下 立雄

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 荒井 由美

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 水井 公也

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柳原 成

(54) 【発明の名称】 潤滑油添加剤組成物およびその製造方法

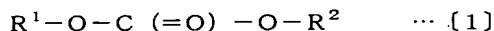
(57) 【要約】

【目的】 潤滑油に対する溶解性およびそれ自身の保存安定性がより一層優れた潤滑油添加剤組成物であって、潤滑油に配合した場合、この潤滑油組成物の粘度指数を高くし、さらに剪断安定性に優れた潤滑油組成物を得ることができる潤滑油添加剤組成物を提供する。

【構成】 一般式； $R^1-O-C(=O)-O-R^2$ （ここで、 R^1 および R^2 は共に炭化水素基を示す）で表されるカーボネート、固有粘度が0.25ないし2.0dl/gの油溶性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体、ポリアルキル（メタ）アクリレート、および前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体とアルキル（メタ）アクリレートとのグラフト共重合体を含有する潤滑油添加剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕



(ここで、 R^1 および R^2 は共に直鎖もしくは分枝状アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキル-アルキル基、アリール基、アラルキル基、またはエーテル型酸素を含有するアルキルもしくはアラルキルエーテル基を示す)で表されるカーボネート、

固有粘度が0.25ないし2.0dl/gの油溶性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体、

ポリアルキル(メタ)アクリレート、および前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体とアルキル(メタ)アクリレートとのグラフト共重合体を含有することを特徴とする潤滑油添加剤組成物。

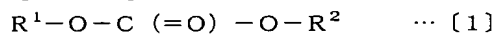
【請求項2】 一般式〔1〕において、 R^1 または R^2 が炭素数4ないし60のアルキル基であることを特徴とする請求項1記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項3】 油溶性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体のエチレン含有量が30ないし70モル%、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)が3以下、ヨウ素価が5以下であることを特徴とする請求項1または2記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項4】 油溶性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体がエチレン・プロピレンランダム共重合体であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項5】 アルキル(メタ)アクリレートのアルキル基の炭素数が1ないし22であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の潤滑油添加剤組成物。

【請求項6】 下記一般式〔1〕



(ここで、 R^1 および R^2 は共に直鎖もしくは分枝状アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキル-アルキル基、アリール基、アラルキル基、またはエーテル型酸素を含有するアルキルもしくはアラルキルエーテル基を示す)で表されるカーボネート、および固有粘度が0.25ないし2.0dl/gの油溶性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の存在下で、

アルキル(メタ)アクリレートをラジカル重合することを特徴とする潤滑油添加剤組成物の製造方法。

【請求項7】 カーボネート、油溶性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体およびアルキル(メタ)アクリレートの仕込合計量に対して、カーボネートの仕込量が10ないし90重量%、油溶性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の仕込量が5ないし85重量%、アルキル(メタ)アクリレートの仕込量が5ないし85重量%であることを特徴とする請求項6記載の潤滑油添加剤組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は潤滑油添加剤組成物およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、エンジン油およびギヤ油等の潤滑油に配合した場合、その配合油の粘度指数を高くし(粘度の温度依存性を小さくする)、剪断安定性に優れた潤滑油組成物を与え、さらに潤滑油に対する溶解性に優れた潤滑油添加剤組成物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車用エンジン油の粘度指数向上剤として、エチレン共重合体やアルキル(メタ)アクリレートポリマーなどが使用されている。しかし、エチレン共重合体は、剪断安定性と増粘性は良好であるが、低温粘度特性(製品潤滑油の高温粘度を同水準にしたとき、低温粘度が低いほど低温粘度特性が良好)が不十分である。また、アルキル(メタ)アクリレートポリマーは、低温粘度特性は優れているが、剪断安定性と増粘性が不十分である。

【0003】これらの問題点を解決するため、エチレン共重合体と(メタ)アクリレートポリマーとの混合物からなる潤滑油添加剤が開発されている。例えば、特開昭61-181528号には、脂肪族炭化水素類等の一般的な溶媒中でオレフィン重合体にメタクリレートモノマーをグラフト重合させた反応物(反応液)を、オレフィンポリマーとポリメタクリレートとの相溶化剤として用いた潤滑油添加剤が開示されている。

【0004】また特開昭55-112298号には、ポリ(メタ)アクリレートを連続相とし、オレフィン共重合体と、オレフィン共重合体には良溶媒でなくポリ(メタ)アクリレートには良溶媒である溶剤とを分散相とし、連続相と分散相との相溶化剤としてオレフィン共重合体と(メタ)アクリレートとのグラフトおよび/またはブロック共重合体を用いた濃縮重合体エマルジョンが開示され、油添加剤として使用できることが記載されている。

【0005】しかし何れの公報にも、溶媒または溶剤としてカーボネートを使用することは記載されていない。また何れの方法によって製造された潤滑油添加剤も、保存安定性および/または潤滑油に対する溶解性は不十分であり、近年の多様なニーズに対する厳しい要求を満たすことができるものではない。

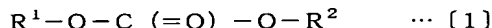
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を解決するため、潤滑油に対する溶解性およびそれ自身の保存安定性がより一層優れた潤滑油添加剤組成物であって、潤滑油に配合した場合、この潤滑油組成物の粘度指数を高くし、さらに剪断安定性に優れた潤滑油組成物を得ることができる潤滑油添加剤組成物およびその製造方法を提供することにある。

【0007】

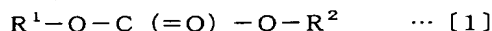
【課題を解決するための手段】本発明は次の、潤滑油添加剤組成物およびその製造方法である。

(1) 下記一般式〔1〕



(ここで、 R^1 および R^2 は共に直鎖もしくは分枝状アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキル-アルキル基、アリール基、アラルキル基、またはエーテル型酸素を含有するアルキルもしくはアラルキルエーテル基を示す)で表されるカーボネート、固有粘度が0.25ないし2.0dl/gの油性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体、ポリアルキル(メタ)アクリレート、および前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体とアルキル(メタ)アクリレートとのグラフト共重合体を含有することを特徴とする潤滑油添加剤組成物。

(2) 下記一般式〔1〕



(ここで、 R^1 および R^2 は共に直鎖もしくは分枝状アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキル-アルキル基、アリール基、アラルキル基、またはエーテル型酸素を含有するアルキルもしくはアラルキルエーテル基を示す)で表されるカーボネート、および固有粘度が0.25ないし2.0dl/gの油性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の存在下で、アルキル(メタ)アクリレートをラジカル重合することを特徴とする潤滑油添加剤組成物の製造方法。

【0008】本発明で使用するカーボネートは、前記一般式〔1〕で表されるものである。このカーボネートは、本発明においては反応溶媒として用いられ、反応後は分離することなく、そのまま潤滑油添加剤組成物の希釈剤として用いられる。式中の R^1 および R^2 は直鎖もしくは分枝状アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキル-アルキル基、アリール基、アラルキル基、またはエーテル型酸素を含有するアルキルもしくはアラルキルエーテル基炭化水素基であり、例えば炭素数4ないし60、好ましくは10ないし20の直鎖もしくは分枝状アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキル-アルキル基、アリール基およびアラルキル基；または炭素数が10ないし60で、エーテル型酸素を1ないし20含有するアルキルまたはアラルキルエーテル基などがあげられる。 R^1 および R^2 は、同じ基であってもよいし、異なる基であってもよい。これらの中では、 R^1 および R^2 がいずれもアルキル基であるジアルキルカーボネートが好ましい。

【0009】このような R^1 および R^2 の具体的なものとしては、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 i -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、 i -ヘキシル基、1,3-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、 n -ヘプチル基、 i -ヘプチル基、3-メチルヘキシル基、 n -オクチル基、 i -オク

チル基、2-エチルヘキシル基、 n -ノニル基、 i -ノニル基、 n -デシル基、 i -デシル基、 n -ウンデシル基、 i -ウンデシル基、 n -ドデシル基、 i -ドデシル基、 n -トリデシル基、 i -トリデシル基、 n -テトラデシル基、 i -テトラデシル基、 n -ペンタデシル基、 i -ペンタデシル基、 n -ヘキサデシル基、 i -ヘキサデシル基、 n -ヘプタデシル基、 i -ヘプタデシル基、 n -オクタデシル基、 i -オクタデシル基、 n -ノナデシル基、 i -ノナデシル基、 n -エイコシル基または i -エイコシル基等のアルキル基；1-シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、デカヒドロナフチル基またはトリシクロデカニル基等のシクロアルキル基； o -トリル基、 m -トリル基、 p -トリル基、2,4-キシリル基、メシチル基または1-ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、メチルベンジル基、 β -フェニルエチル基、1-フェニルエチル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、 p -メチルベンジル基、スチリル基またはシンナミル基等のアラルキル基；デカプロピレングリコールモノメチルエーテル基、エチレングリコールモノデシルフェニルエーテル基またはエチレングリコールモノデシルシクロヘキシルエーテル基等のアルキルまたはアラルキルエーテル基などがあげられる。

【0010】これらのカーボネートは、USP No. 2,758,975、EP 0,393,749 A2、特開平2-296898号などに記載の方法で製造することができる。

【0011】本発明で使用する油性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(以下、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体という)は、135℃においてデカリン中で測定した固有粘度が0.25ないし2.0dl/g、好ましくは0.30ないし1.8dl/gの範囲にある液状のものである。固有粘度がこの範囲にある場合、潤滑油、特にエンジン油やギヤ油などの潤滑油に配合した場合、粘度指数を向上させ、剪断安定性に優れた潤滑油組成物が得られる。

【0012】また本発明で使用するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)が3以下、好ましくは2以下であるものが望ましい。分子量分布がこの範囲にある場合、潤滑油に対する良好な溶解性を有し、また潤滑油組成物に対して優れた剪断安定性を付与することができる。

【0013】さらに本発明で使用するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、結晶化度が1%以下であるものが好ましい。結晶化度がこの範囲にある場合、潤滑油に対する良好な溶解性を有し、また潤滑油組成物に対して優れた剪断安定性を付与することができる。

【0014】エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を構成する α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデ

セン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ペンタデセン-1、ヘキサデセン-1、ヘプタデセン-1、オクタデセン-1、ノナデセン-1、エイコセン-1等の炭素数3ないし20の α -オレフィンなどを例示することができる。エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体中には、これらの α -オレフィンは1種または2種以上含まれていてもよい。これらの α -オレフィンの内では、潤滑油組成物に対して良好な低温粘度特性、熱安定性および高い粘度指数を与える点で、プロピレンが好ましい。

【0015】本発明で使用するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、エチレン含有量が30ないし70モル%、好ましくは40ないし65モル%の範囲にあるものが望ましい。エチレン含有量がこの範囲にある場合、優れた低温粘度特性や潤滑油への良好な溶解性を有する。

【0016】また、本発明で使用するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン三元共重合体を包含する。非共役ジエンとしては、EPDMの1成分として用いられているジエン、例えば1, 4-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどを例示することができる。これらのジエンの含有量は、ヨウ素価を指標として5以下、好ましくは3以下、特に好ましくは1以下であるのが望ましい。ヨウ素価がこの範囲にある場合、剪断安定性と酸化安定性の良好な潤滑油組成物を得ることができる。

【0017】このようなエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、可溶性バナジウム化合物または可溶性チタニウム化合物と有機アルミニウム化合物から成る触媒を用いて、例えば特公平2-1163号に記載の方法、またはジルコニウム化合物とアルモキサンとから成る触媒を用いて、例えば特開昭62-121710号に記載の方法により製造することができる。

【0018】本発明で使用するポリアルキル(メタ)アクリレートは、アルキル(メタ)アクリレートの重合体または共重合体である。モノマーのアルキル(メタ)アクリレートは、アルキル基の炭素数が1ないし22、好ましくは1ないし20である。なお本発明において、「(メタ)アクリ」は「アクリおよび/またはメタクリ」を意味する。

【0019】ポリアルキル(メタ)アクリレートは、上記のようなアルキル(メタ)アクリレートをラジカル重合法などの公知の重合法により重合することにより製造することができる。ラジカル重合反応はラジカル開始剤の存在下で、反応温度70ないし95℃、好ましくは80ないし90℃で、1ないし50時間、好ましくは3ないし30時間行うのが望ましい。

【0020】ラジカル重合に使用するラジカル開始剤としては、アルキルペルオキシエステル類、アルキルペル

オキシド類、アルキルヒドロキシペルオキシド類、ジアルキルペルオキシド類などをあげることができる。これらの中ではt-ブチルペルオクトエート、t-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネートなどが好ましい。

【0021】本発明で使用するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体とアルキル(メタ)アクリレートとのグラフト共重合体は、前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体にアルキル(メタ)アクリレートがグラフト重合したグラフト共重合体である。グラフト重合するアルキル(メタ)アクリレートとしては、前記ポリアルキル(メタ)アクリレートのモノマーと同様のアルキル(メタ)アクリレートがあげられる。

【0022】グラフト共重合体は、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体にアルキル(メタ)アクリレートをラジカル重合させることにより製造することができる。ラジカル重合反応は、ポリアルキル(メタ)アクリレートの製造と同様に行うのが好ましい。

【0023】本発明の潤滑油添加剤組成物における各成分の配合割合は、カーボネートが10ないし90重量%、好ましくは20ないし80重量%、油性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が1ないし50重量%、好ましくは2ないし40重量%、ポリアルキル(メタ)アクリレートが1ないし50重量%、好ましくは2ないし40重量%、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体とアルキル(メタ)アクリレートとのグラフト共重合体が5ないし80重量%、好ましくは10ないし70重量%とするのが望ましい。

【0024】本発明の潤滑油添加剤組成物には、上記のような必須成分のほかに、アルキル(メタ)アクリレートまたは鉱物油などの他の成分を含有していてもよい。他の成分の含有量は潤滑油添加剤組成物中に占める割合として50重量%以下になるように配合するのが好ましい。

【0025】本発明の潤滑油添加剤組成物は、前記のようなカーボネートおよびエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の存在下で、前記アルキル(メタ)アクリレートをラジカル重合させた反応物をそのまま用いることができる。

【0026】ラジカル重合反応は、カーボネート、油性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体およびアルキル(メタ)アクリレートの仕込合計量に対して、カーボネートの仕込量が10ないし90重量%、好ましくは20ないし80重量%、油性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の仕込量が5ないし85重量%、好ましくは10ないし80重量%、アルキル(メタ)アクリレートの仕込量が5ないし85重量%、好ましくは10ないし80重量%で行うのが望ましい。

【0027】またラジカル重合反応は、ラジカル開始剤の存在下で、反応温度70ないし95℃、好ましくは80ないし90℃で、1ないし50時間、好ましくは3な

いし30時間行うのが望ましい。重合反応を上記温度で行った場合、潤滑油添加剤組成物を潤滑油に配合したとき、低温粘度および剪断安定性の好ましい性能を得ることができる。ラジカル重合に使用するラジカル開始剤としては、前記のラジカル開始剤と同様のものが使用できる。

【0028】上記の反応では、アルキル（メタ）アクリレートがエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体にグラフト重合する反応が主になるが、アルキル（メタ）アクリレート同士のラジカル重合その他の付随的な反応も起こり、溶媒としてのカーボネート、未反応のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体とアルキル（メタ）アクリレートとのグラフト共重合体、およびポリアルキル（メタ）アクリレートが含有されている反応物が得られる。

【0029】上記反応に際して、アルキル（メタ）アクリレートのほかに、N-ビニルピロリドン等の極性基を有する他のモノマーを添加してラジカル重合を行うことができる。また上記アルキル（メタ）アクリレートのラジカル重合を行った後、さらにエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体およびN-ビニルピロリドン等の極性基を有する他のモノマーを添加して、さらにラジカル重合を行ってもよい。このようにしてN-ビニルピロリドン等の極性基を有する他のモノマーを反応させた場合、得られた潤滑油添加剤組成物をエンジン油に添加した際、エンジン中にできるカーボンなどのスラッジの分散性を向上させることができる。

【0030】反応終了後は、反応物（反応液）をそのまま潤滑油添加剤組成物として用いることができる。この場合、反応溶媒として用いた一般式〔1〕のカーボネートはそのまま各成分の溶媒または希釈剤として用いられる。また潤滑油添加剤組成物には、前記反応物の他に、鉱物油などの他の成分を配合することができる。他の成分の含有量は潤滑油添加剤組成物中に占める割合として50重量%以下になるように配合するのが好ましい。

【0031】本発明の潤滑油添加剤組成物は、潤滑油に対する溶解性および保存安定性に優れている。このような潤滑油添加剤組成物を鉱物油および／または合成油から成る基油に配合することにより、粘度指数が高く、しかも剪断安定性に優れた潤滑油組成物が得られる。基油に対する潤滑油添加剤組成物の配合量は1ないし30重量%、好ましくは2ないし20重量%とするのが望ましい。

【0032】上記基油としては、通常使用される潤滑油の基油であれば特に制限されない。このような基油としては、例えばニュートラルオイル、ブライトストック、水素接触精製油および接触脱ろう精製油等の鉱物油；液状ポリブテン、液状デセンオリゴマー等の α -オレフィンオリゴマーおよび液状エチレン・ α -オレフィンコオリゴマー等の炭化水素系合成油；アジピン酸ジイソオク

チル、セバチン酸ジイソオクチルおよびセバチン酸ジラウリル等の2塩基酸エステル；トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールおよびジペンタエリスリトール等のポリオールを脂肪酸でエステル化したポリオールエステル系合成油などをあげることができる。これらは1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0033】このようにして得られた潤滑油組成物は、ガソリンエンジンやディーゼルエンジンを搭載している乗用車、トラック、ヘビィデューティ車、トラクター、2輪車等の車両用エンジン油、ギヤ油または自動変速機油；耕運機、コンバイン等の農耕機用エンジン油；その他船舶用エンジン油、ショックアブソーバー油、工業用工作油、工業用ギヤ油、真空ポンプ油、軸受け油等の工業用潤滑油などとして利用することができる。これら中では特に、近年要求が増大した省燃費型自動車用エンジン油に添加した場合、優れた性能を発揮する。

【0034】

【発明の効果】本発明の潤滑油添加剤組成物は、特定のカーボネート、特定のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体、ポリアルキル（メタ）アクリレート、およびエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体とアルキル（メタ）アクリレートとのグラフト共重合体を含有しているので、潤滑油に対する溶解性およびそれ自身の保存安定性がより一層優れており、潤滑油に配合することにより、潤滑油組成物の粘度指数を高くし、さらに剪断安定性の優れた潤滑油組成物を得ることができる。

【0035】また本発明の潤滑油添加剤組成物の製造方法によれば、特定のカーボネートおよび特定のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の存在下で、アルキル（メタ）アクリレートをラジカル重合するようにしたので、潤滑油に対する溶解性およびそれ自身の保存安定性がより一層優れており、潤滑油に配合した場合、潤滑油組成物の粘度指数を高くし、さらに剪断安定性の優れた潤滑油組成物を得ることができる潤滑油添加剤組成物を容易に製造することができる。

【0036】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例によって本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例における分析および評価は下記の方法に従って行った。

【0037】〔エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の組成〕 ^{13}C -NMRにより、エチレンおよび他の α -オレフィンに由来する特性スペクトルを検出し、各スペクトルの面積比から共重合体の構成成分比を求めた。

〔固有粘度 $[\eta]$ 〕135℃において、デカリンを溶媒とし、藤井光雄著、高分子化学通論に記載の方法によって測定した。

【0038】〔分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）〕武内著、丸善発行の「ゲルパーミエーション・クロマトグラフィー」に準じて次の条件で測定した。

装置：島津社製 LC-6A

カラム：東ソー株式会社製ポリスチレンゲル

G6000HX、G4000HX、G3000HX、G2000HX

温度：40℃、流速：0.7ml/min、溶媒：テトラヒドロフラン、

標準サンプル：東ソー株式会社製単分散ポリスチレン

【0039】〔ヨウ素価〕JIS K 0070に準拠して測定した。

〔動粘度〕JIS K 2283に準拠して測定した。

〔低温粘度〕試料を100N鉱油（富士興産社品）に溶解し、100℃動粘度を11cStにしたときの、-20℃における見かけ粘度を、ASTM D2983に準拠して測定した。

【0040】〔剪断安定性〕試料を100N鉱油（富士興産社品）に溶解し、100℃動粘度を11cStにしたときの40℃における動粘度に対する、同溶液をASTM D2603に準拠して、振幅：28ミクロンで2時間超音波剪断試験を行った後の40℃粘度の変化率を指標にした。

【0041】〔分散性試験〕1重量部のSRF・カーボンブラックと、2重量部の流動パラフィンの混合物1.5gと、試料10gおよび灯油88.5gを混合して100ml共栓付きガラスシリンダーに入れ、SRF・カーボンブラック沈降状況を比較して、以下のように5点法で分散性を判定した。

- 1 : 2時間内で沈降開始
- 2 : 1日以内で沈降開始
- 3 : 2日以内で沈降開始
- 4 : 4日以内で沈降開始
- 5 : 1週間以上沈降なし

【0042】〔保存安定性試験〕サンプル20gをφ25mm×50mmのガラス製試験管に採り、100℃のエアー・オーブン中で6週間（42日）静置したのち、状態（均一または分離）を観察した。

【0043】〔溶解性試験〕試料10gと基準油（SG級DIパッケージ／150ニュートラル鉱油（重量比）=12.5／87.5）40gとを混合し、その内の30mlをφ25mm×50mmのガラス製試験管に採り、室温で2週間（14日）静置したのち、状態（均一または分離）を観察した。

【0044】実施例1

窒素吹き込み管、水冷コンデンサー、温度計および滴下ロートを装着した攪拌機付きガラス製1 liter反応器に、溶媒としてジアルキルカーボネート（LIA LCA RB・SR-1000/R；MITECS社製、商品名、アルキル基の炭素数：14～15）76.5gと、

エチレン・プロピレンランダム共重合体（エチレン含有量：60モル%、プロピレン含有量：40モル%、

〔η〕：0.42dl/g、分子量分布：1.95、ヨウ素価：0.6、結晶化度：1%以下）8.5gとを入れ、窒素雰囲気下に攪拌しながら100℃に昇温して溶液を調製した。

【0045】そののち室温まで冷却し、混合アルキルメタクリレートモノマー（アルキル基の炭素数；C₁₀/C₁₆₋₂₀=69/31：重量比）9.5gと、ラジカル開始剤としてt-ブチルペルオクトエート（パーブチルO；日本油脂（株）製、商品名）0.15gとを添加し、85℃まで昇温した。反応溶液温度を85℃に保ちながら、滴下ロートに予め調製しておいた、38.0gの混合アルキルメタクリレートモノマーと0.66gのt-ブチルペルオクトエートとの混合溶液を3.5時間かけて滴下した。滴下完了後さらに2時間攪拌した後、さらにt-ブチルペルオクトエート0.12gを加え、2時間攪拌を続けた。

【0046】その後上記エチレン・プロピレンランダム共重合体13.3gを添加し、3.5時間攪拌した後、N-ビニルピロリドン2.9gを添加して130℃に昇温した。反応溶液を130℃に保ちながら、t-ブチルペルオクトエート0.45gを加え5時間攪拌した後、室温まで冷却して潤滑油添加剤組成物の溶液を得た。この潤滑油添加剤組成物の性状および性能の評価結果を表1に示した。

【0047】実施例2

実施例1において、エチレン・プロピレンランダム共重合体としてエチレン含有量：60モル%、プロピレン含有量：40モル%、〔η〕：1.0dl/g、分子量分布：1.6、ヨウ素価：0.8、結晶化度：1%以下のものを用いた以外は実施例1と同様にして行った。評価結果は表1に示した。

【0048】実施例3

実施例1において、エチレン・プロピレンランダム共重合体としてエチレン含有量：60モル%、プロピレン含有量：40モル%、〔η〕：1.2dl/g、分子量分布：1.7、ヨウ素価：0.8、結晶化度：1%以下のものを用いた以外は実施例1と同様にして行った。評価結果は表1に示した。

【0049】実施例4

実施例1において、エチレン・プロピレンランダム共重合体としてエチレン含有量：60モル%、プロピレン含有量：40モル%、〔η〕：1.7dl/g、分子量分布：1.7、ヨウ素価：0.8、結晶化度：1%以下のものを用いた以外は実施例1と同様にして行った。評価結果は表1に示した。

【0050】実施例5

実施例3において、ジアルキルカーボネートとしてアルキル基の炭素数が12～15（MITECS社製；LI

ALCARB・SR-1000、商品名)のものを用いた以外は実施例3と同様にして行った。評価結果は表1に示した。

【0051】比較例1

実施例1において、ジアルキルカーボネートの代わりに精製鉱油(100N;富士興産(株)製、商品名)を用いた以外は実施例1と同様にして行った。結果は表1に示した。

【0052】比較例2

実施例1において、ジアルキルカーボネートの代わりにジカーボネート([1,5-ビス(n-ヘプチルオキシ

カルボキシ)-3-メチルペンタン])を用いた以外は実施例1と同様にして行った。結果は表1に示した。

【0053】比較例3

市販のポリメタクリレート系粘度指数向上剤(プレキソール954;日本アクリル社製、商品名)100gと市販のOCP系粘度指数向上剤(オルフェースM-1210;三井石油化学工業(株)製、商品名)100gとを混合して試料を調製した。結果は表1に示した。

【0054】

【表1】

表1 評価結果

	性 状		性 能			
	外 観	保存 安定性	溶解性	剪断安定性 (%)	低温粘度 (cP)	分散性
実施例1	淡黄色半透明	均一	均一	21	3000	5
2	淡黄色半透明	均一	均一	17	3800	5
3	淡黄色半透明	均一	均一	11	5500	5
4	淡黄色半透明	均一	均一	25	5100	5
5	淡黄色半透明	均一	均一	11	5600	5
比較例1	黄褐色不透明	均一	分離	20	3500	5
2	2相分離	—	—	—	—	—
3	2相分離	—	—	—	—	—

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C10M 145:14)

C10N 30:02

30:04

40:04

40:25

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所